

# FLUOROOLIGOMER CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS AT BOTH TERMINALS OF MAIN CHAIN, ITS PRODUCTION AND CURABLE COMPOSITION

Patent Number: JP2001081131

Publication date: 2001-03-27

Inventor(s): MIZUIDE FUMIYO; NARAKI AKIHIRO; TATSU HARUMI

Applicant(s): NIPPON MEKTRON LTD

Requested Patent: ☐ JP2001081131

Application Number: JP19990264477 19990917

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F8/14; C08F2/50; C08F8/00; C08F8/32; C08F14/22; C08F290/04; C08G18/62

EC Classification:

Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a curable composition which can produce a cured product having excellent toughness, excellent elasticity, excellent elasticity, and the like at a high curing rate by allowing a curable composition to contain a fluorooligomer containing functional groups at both the terminals of the main chain.

**SOLUTION:** The fluorooligomer containing ester groups at both the terminals of the main chain, the fluorooligomer containing, unsaturated groups at both the terminals of the main chain, or the fluorooligomer containing alcoholic hydroxyl groups at both the terminals of the main chain is a fluorooligomer which has a number-average mol.wt. of 1,000 to 10,000 and has ester groups, unsaturated groups or alcoholic hydroxyl groups at both the terminals of the main chain of the fluorooligomer. The method for producing the fluorooligomer having the unsaturated groups or the alcoholic hydroxyl groups at both the terminals of the main chain comprises reacting the fluorooligomer having the ester groups at both the ends of the main chain with an unsaturated group-containing amine or an alcoholic hydroxyl group-containing amine at  $\leq 60$  deg.C. The curable composition comprises the fluorooligomer containing the unsaturated groups at both the terminals of the main chain, (meth)acrylic monomer, and a photopolymerization initiator or a radical-generating agent. The curable composition further comprises the fluorooligomer containing the alcoholic hydroxyl groups at both the terminals of the main chain and a polyisocyanate compound.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-81131  
(P2001-81131A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F	8/14	C 0 8 F	8/14
	2/50		2/50
	8/00		8/00
	8/32		8/32
	14/22		14/22

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-264477

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 水 出 ふみ代

福島県いわき市佐糠町東2-21-2

(72) 発明者 榎 木 章 浩

茨城県北茨城市磯原町大塚685-10

(72) 発明者 達 春 美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 主鎖両末端官能基含有フッ素オリゴマー、その製造方法および硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマー、主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーおよび主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、それぞれ、該フッ素オリゴマーの主鎖の両末端にエステル基、不飽和基およびアルコール性水酸基を有する。また、主鎖の両末端に不飽和基またはアルコール性水酸基を有するフッ素オリゴマーの製造方法は、主鎖の両末端にエステル基を有するフッ素オリゴマーと、それぞれ不飽和基含有アミンまたはアルコール性水酸基含有アミンとを60℃以下で反応させる。硬化性組成物は、主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーと(メタ)アクリレートと光重合開始剤またはラジカル発生剤とからなる。さらに硬化性組成物は主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有するフッ素オリゴマーとポリシラン化合物とからなる。

【効果】主鎖の両末端に官能基を含有するフッ素オリゴマーを硬化性組成物に含有させることにより、硬化速度が速く、強靱性、伸縮性、弾性などに優れた硬化性組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴマー主鎖の両末端にエステル基を有することを特徴とする主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマー。

【請求項2】 数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴマー主鎖の両末端に不飽和基を有することを特徴とする主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマー。

【請求項3】 数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴマー主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有することを特徴とする主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー。

【請求項4】 前記フッ素オリゴマーがフッ化ビニリデンから誘導された繰返し単位を含む共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のフッ素オリゴマー。

【請求項5】 請求項1に記載の主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーと不飽和基含有アミンとを60℃以下で反応させることを特徴とする請求項2に記載の主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーの製造方法。

【請求項6】 請求項1に記載の主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーとアルコール性水酸基含有アミンとを60℃以下で反応させることを特徴とする請求項3に記載の主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーの製造方法。

【請求項7】 請求項2に記載の主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーと光重合開始剤とからなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項8】 請求項2に記載の主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーとラジカル発生剤とからなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項9】 請求項3に記載の主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーとポリイソシアネート化合物とからなることを特徴とする硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主鎖の両末端にエステル基を有するフッ素オリゴマー、主鎖の両末端に不飽和基を有するフッ素オリゴマーおよび主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有するフッ素オリゴマーに関する。また、これらのフッ素オリゴマーの製造方法に関する。さらに、主鎖の両末端に不飽和基を有するフッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーと光重合開始剤またはラジカル発生剤とからなる硬化性組成物および主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有するフッ素オリゴマーとポリイソシアネート化合物とからなる硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カルボキシル基を主鎖の両末端に有するフッ素オリゴマーは、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂などの鎖延長剤あるいは耐溶剤性シーラント、接着剤、塗料などの原料として有用な化合物として期待される化合物である。従来、カルボキシル基を両末端に有する含フッ素オリゴマーは、たとえば、米国特許第3,291,761号明細書には、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体を脱フッ化水素化し、そこに生成した二重結合をKMnO<sub>4</sub>で酸化分解して、COO基含有フッ素共重合体を得る方法が記載されているが、この方法では主鎖の両末端に完全にカルボキシル基を有するフッ素オリゴマーは得られず、しかも重金属Mnの除去などの工程が必要となるという問題点があった。

【0003】また、“機能性含フッ素高分子”（第11～12頁、1982、日刊工業新聞社発行）には、テトラフルオロエチレンにCF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOCH<sub>3</sub>を共重合させて、側鎖にエステル基を有するフッ素オリゴマーを製造しうることが記載されている。また、この、側鎖エステル基を加水分解して、オリゴマーの側鎖中にカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーを製造する方法が記載されている。しかしながら、このような方法では主鎖の両末端にカルボキシル基を有するフッ素オリゴマーを得ることはできず、また、この共重合反応に用いられるエステル基含有モノマーは極めて高価であり、工業的な利用には適さない。さらに、エステル基の加水分解反応は、アルカリ条件下でないと十分に進行しないため、フッ化ビニリデン系共重合体には適用し難いという問題点があった。

【0004】ところで、ゴムの加硫成形時に発生するバリによって代表される加硫ゴム廃棄物は、一般のゴムの場合にはこれを再生して利用してもコスト的なメリットに乏しいが、原材料費の高いフッ素ゴムにあっては、その加硫ゴム廃棄物の利用はコスト削減の点からも重要な課題となっている。したがって、このような加硫フッ素ゴム廃棄物の再利用により、主鎖の両末端にカルボキシル基を有するフッ素オリゴマーの製造方法の出現が望まれていた。

【0005】従来行われている架橋した加硫フッ素ゴムの再生方法にあっては、バリ、屑などを機械的に粉碎、可塑化する方法あるいはそれをさらに硝酸、過マンガン酸カリウム、各種アミンなどで処理する方法が用いられており【特開昭59-217734号、同59-217735号公報、米国特許第3,291,761号明細書、独特許出願公開明細書2360927、同2420993、Kautschuk + Gummi・Kunststoffe23. Jahrgang, Heft 3/1976, 218頁、同45. Jahrgang, Nr. 9/92, 742頁、Proizvo Shin, Rezinotekhn; Asbestotekhn. Izdlii (Moskva) 1979, 6巻, 7頁】、得られた再生品はバージンゴム（新ゴム）に充填材のように配合し、一種の増量材として用いられている。

【0006】しかしながら、架橋した加硫フッ素ゴムから再生フッ素ゴムを取得するためには、その架橋構造を分解しなければならず、フッ素ゴムとして一般的に用いられているフッ化ビニリデン共重合体のフッ化ビニリデン構造から、塩基性条件下での分解方法は適用し難く、またポリヒドロキシ化合物（ポリオール）による架橋構造は、硝酸などの強酸を用いてもゴム分を再生、単離できる程には分解が進まないなどの問題点があった。

【0007】さらに、架橋した加硫フッ素ゴム中には、そのほとんどの場合に充填材が含まれており、そのような充填材を完全に分離した再生フッ素ゴムの取得が望まれていた。また、加硫フッ素ゴム形成の際の架橋系によっては、上記再生方法を適用し得ない場合があるという問題点もあった。このような課題に対応し、本願出願人は、特願平10-150743号および特願平10-090856号に記載されているとおり、主鎖の両末端にカルボキシル基を含有する新規フッ素オリゴマー（以下「主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマー」ということがある）を提案するとともに、加硫フッ素ゴム廃棄物を原料として、この廃棄物から主鎖の両末端にカルボキシル基を含有するフッ素共重合体を安全かつ廉価に製造する方法を提案した。

【0008】すなわち、フッ化ビニリデン共重合体を塩基および過酸化剤で処理し、カルボキシル基含有フッ化ビニリデン共重合体を製造する方法を提案した。また、フッ素ゴム架橋物を分解処理して得られるオリゴマーであって、溶媒可溶性のため充填材などとの分離が容易であり、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、オキサゾリン樹脂などの鎖延長剤として有効に使用し得る主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーを提案した。

【0009】しかしながら以上のような主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーは、該フッ素オリゴマーを含む硬化性組成物の硬化速度が決して速いとはいえず、用途あるいは硬化プロセスが限定されるという問題点があった。このため、硬化速度が速く、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂などの鎖延長剤あるいは耐溶剤性シーラント、接着剤、塗料などの原料として有用な、主鎖の両末端にエステル基などの官能基を有するフッ素オリゴマーおよびその製造方法の出現が望まれている。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、硬化速度に優れた主鎖の両末端にエステル基などの官能基を有するフッ素オリゴマー、その製造方法および該フッ素オリゴマーなどからなる硬化速度に優れた硬化性組成物を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴ

マーの主鎖の両末端にエステル基を有することを特徴としている。また、本発明に係る主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴマーの主鎖の両末端に不飽和基を有することを特徴としている。さらに、本発明に係る主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000であるフッ素オリゴマーであって、該フッ素オリゴマーの主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有することを特徴としている。このようなフッ素オリゴマーはフッ化ビニリデンから誘導された繰返し単位を含む共重合体であることが好ましい。

【0012】本発明に係る主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーの製造方法は、前記主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーと不飽和基含有アミンとを60℃以下で反応させることを特徴としている。また、本発明に係る主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーの製造方法は、前記主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーとアルコール性水酸基含有アミンとを60℃以下で反応させることを特徴としている。

【0013】本発明に係る硬化性組成物は、前記主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーと光重合開始剤とからなることを特徴としている。また、本発明に係る硬化性組成物は、前記主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーと（メタ）アクリルモノマーとラジカル発生剤とからなることを特徴としている。さらに、本発明に係る硬化性組成物は、前記主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーとポリイソシアネート化合物とからなることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る主鎖両末端官能基含有フッ素オリゴマー、その製造方法および硬化性組成物について具体的に説明する。

#### 主鎖両末端官能基含有フッ素オリゴマー

本発明の主鎖両末端官能基含有オリゴマーとしては、主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマー、主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーおよび主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーが挙げられる。このような主鎖両末端官能基含有フッ素オリゴマーは、主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーから得られるため、まず、主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーについて説明する。

#### 【0015】主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマー

本発明の出発物質となる主鎖の両末端にカルボキシル基を有するフッ素オリゴマーは、たとえば特願平10-150743号に記載された方法により、架橋されたフッ素ゴムを分解処理することにより得られる。このような原料として用いられるフッ素ゴムはポリオール、アミンまたはパーオキシドなどで加硫成形した際のバリ、

屑、不良成形品などの廃棄物である。また、新たにフッ素ゴムから主鎖の両末端にカルボキシル基を有するフッ素オリゴマーを合成したものであってもよい。

【0016】加硫成形されたフッ素ゴム架橋物としては、フッ素を含有するフッ素ゴムであれば特に限定されないが、たとえば、フッ化ビニリデンと他の含フッ素オレフィンまたはオレフィンとの共重合体が挙げられる。フッ化ビニリデンを含む共重合体として、具体的には、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロペン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、プロピレンなどの少なくとも一種との共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-プロピレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）3元共重合体などが挙げられる。

【0017】さらに、加硫成形されたフッ素ゴム架橋物としては、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（メチルビニルエーテル）-エチレン3元共重合体などのテトラフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。これらの各種共重合体としては、共重合体中に、臭素および/またはヨウ素含有化合物、ニトリル基、グリシジル基、ヒドロキシアルキル基、パーフルオロフェニル基などの架橋性基含有単量体を共重合させたものも用いることができる。

【0018】これらのフッ素ゴム架橋物は、有機溶媒中に1日以上浸漬して、フッ素ゴム架橋物に有機溶媒を十分に膨潤させた後、分解処理する。このような有機溶媒としては、フッ素ゴム架橋物を膨潤させ得るものであれば任意のものを使用し得るが、たとえば、ケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含イオウ化合物、アルコール類、低級脂肪酸、エステル類、トリクロロトリフルオロエタン、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロエタノール、トリクロロ酢酸などの含ハロゲン化合物などが用いられる。

【0019】膨潤後のフッ素ゴム架橋物の分解処理は、塩基および過酸化物の存在下に行われる。塩基としては、具体的には、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、3級アミン、3級ホスフィンなどが用いられる。過酸化物としては、具体的には、過酸化水素、過硫酸塩、過酢酸、有機過酸化物、有機ヒドロパーオキシドなどが挙げられる。このうち、過酸化水素が、コスト面から特に好ましい。塩基および過酸化物の添加は、過酸化物、塩基の順番で、1回で行うかあるいは数回に分けて行うことができる。

【0020】ラテックス状態に分散されたフッ素ゴム架橋物を分解処理する場合、分解処理速度を向上させるため、ラテックス状態に分散されたフッ素ゴム架橋物を有機溶媒によって膨潤させる際に、触媒として、通常、4級アンモニウム塩または4級オニウム塩などの4級ホスホニウム塩を用いることが好ましい。分解処理は、通常、約0～100℃の温度で行われ、特に制限はないが、発熱抑制の観点から、約10～30℃で行われることが好ましい。分解物の分子量および酸価は、塩基による2重結合の導入によって任意に調整することができる。

【0021】分解処理されたフッ素ゴム架橋物は、強塩酸で分相させ、フィルタを用いて粗い充填材料部分をまず分離し、その洗浄液と濾液とを合わせ、大量の水中に添加して、分解処理生成物を沈殿させ、長時間激しく攪拌する。このような操作を3回～5回繰り返して再び沈殿させた後、得られる生成物を65℃程度で3日程度乾燥させると、主鎖の両末端にカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーを得ることができる。なお、分解の構造上、3つ以上の末端を有するフッ素オリゴマーが生成する確率は低く、また、主鎖の両末端にカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーに加え、主鎖の片末端のみにカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーを生成させることもできる。

【0022】主鎖両末端エステル基含有フッ素化オリゴマー

本発明では、上記のようにして得られる主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーを有機溶剤で溶解し、エステル化する。主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーのエステル化は、たとえば主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーとアルコールとを、酸触媒の存在下、溶媒中でエステル化することにより行われる。

【0023】アルコールとしては、炭素数1～5の脂肪族アルコール、炭素数6～12の芳香族アルコールが挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール、ベンジルアルコールなどの芳香族アルコールが挙げられる。溶媒としては、具体的には、ケトン類、アルコール類、低級脂肪酸類、エステル類、含ハロゲン化合物類などが挙げられる。

【0024】また、酸触媒としては、具体的には、濃硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、無水酢酸、無水トリフロロ酢酸などが挙げられる。このような酸触媒は、主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマー100重量%に対して、1～10重量%、好ましくは3～5重量%の量で用いられる。このような主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーのエステル化の反応温度は、一般に0℃～150℃であり、好ましくは70℃～120℃である。このような反応は、通常1～5時間行わ

れ、好ましくは、2～3時間行われる。

【0025】反応終了後、溶媒を留去する。このとき、留去する量が少ないと反応生成物の純度が低くなり、多すぎると反応生成物が高粘度になるため、留去する溶媒の量は、50～90%が好ましく、特に70～80%であることが好ましい。溶媒を留去した後、得られた反応生成物を含む溶解物を大量の水に導入し、反応生成物を沈殿させた後、激しく攪拌する。この場合、水は、反応生成物に対し、5～50倍程度であることが好ましい。攪拌の後、反応生成物を濾過して回収した後、該沈殿物を再び大量の水に添加し、激しく攪拌する。このような操作を、通常3～10回程度行い、反応生成物を沈殿させる。このようにして得られた沈殿物を40～80℃程度で乾燥させると、主鎖の両末端にエステル基を有するフッ素オリゴマー（以下「主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマー」ということがある）が得られる。

【0026】得られた主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーのエステル基としては、具体的には、メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステル、ベンジルエステルなどが挙げられる。このような主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000の範囲であるフッ素オリゴマーである。

【0027】原料となったフッ素ゴム架橋物が、フッ化ビニリデンから誘導された繰返し単位を含む共重合体の場合は、得られる主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーは、フッ化ビニリデンから誘導された繰返し単位を含むフッ素オリゴマーである。出発原料が主鎖の片末端にカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーの場合についても、前記の主鎖の両末端にカルボキシル基を含有するフッ素オリゴマーをエステル化する方法と同様の方法により、主鎖片末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマーをエステル化して、主鎖片末端エステル基含有フッ素オリゴマーを得ることができる。

【0028】主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーおよび主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー

前記のようにして得られた主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーと、アリル基などの不飽和基含有アミンまたはアルコール性水酸基含有アミンとを反応させてアミド化し、主鎖の両末端に不飽和基を含有するフッ素オリゴマー（以下「主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマー」ということがある）または主鎖の両末端にアルコール性水酸基を含有するフッ素オリゴマー（以下「主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー」ということがある）を得る。

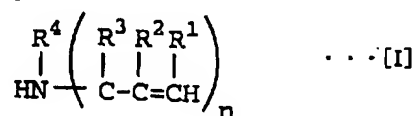
【0029】具体的には、主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーを溶媒に溶解し、この溶液に、不飽和基またはアルコール性水酸基を有するアミンを添加してアミド化し、主鎖の両末端に不飽和基を含有するフッ素オリ

オリゴマーまたは主鎖の両末端にアルコール性水酸基を含有するフッ素オリゴマーを得ることができる。このような溶媒としては、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコールなどが挙げられる。

【0030】不飽和基を含有するアミンは、下記一般式【I】

【0031】

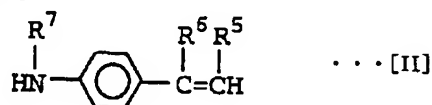
【化1】



【0032】【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基、またはフェニル基であり、nは1または2の整数である】または、下記一般式【II】

【0033】

【化2】



【0034】【式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基である】で表される不飽和基含有アミンであり、一般式

【I】のアミンとして、具体的には、アリルアミン、ジアリルアミン、3-アミノ-1-メチル-1-プロペン、3-アミノ-1-エチル-1-プロペン、3-アミノ-1-nプロピル-1-プロペン、3-アミノ-1-フェニル-1-プロペン、3-アミノ-2-メチル-1-プロペン、3-アミノ-2-エチル-1-プロペン、3-アミノ-2-nプロピル-1-プロペン、3-アミノ-2-フェニル-1-プロペン、3-アミノ-3-メチル-1-プロペン、3-アミノ-3-エチル-1-プロペン、3-アミノ-3-nプロピル-1-プロペン、3-アミノ-3-フェニル-1-プロペン、N-メチル-3-アミノ-1-プロペン、N-エチル-3-アミノ-1-プロペン、N-フェニル-3-アミノ-1-プロペン、N-nプロピル-3-アミノ-1-プロペンなどが挙げられ、一般式【II】のアミンとして、具体的には、p-アミノスチルベンゼン、N-メチル-pアミノスチルベンゼンなどが挙げられる。

【0035】アルコール性水酸基を含有するアミンは、下記一般式【III】

【0036】

【化3】



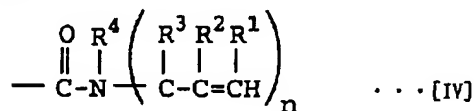
【0037】〔式中、R<sup>8</sup>は炭素原子数2～5の脂肪族系アルキル基、R<sup>9</sup>は炭素原子数1～3の脂肪族系アルキル基、またはフェニル基である〕で表される、アルコール性水酸基を有するアミンであり、具体的には、エタノールアミン、N-メチル-エタノールアミン、N-フェニル-エタノールアミン、N-フェニル-n-プロパノールアミン、N-フェニル-n-ブタノールアミンなどが挙げられる。

【0038】このようなアミンは、主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマー1モルに対し、2～5モル、特に好ましくは2～3モルの量で用いることが望ましい。主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーと、不飽和基含有アミンまたはアルコール性水酸基含有アミンとの反応温度は、通常-10～60℃で行われ、好ましくは0℃～40℃で行われる。

【0039】反応終了後、溶媒を除去し、30～50℃程度で、10～30時間乾燥して、主鎖の両末端に不飽和基あるいはアルコール性水酸基を含有するフッ素オリゴマーが得られる。主鎖の両末端に不飽和基を有するフッ素オリゴマーの両末端の官能基は、下記一般式〔IV〕または〔V〕

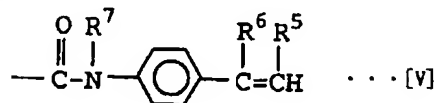
【0040】

〔化4〕



【0041】

〔化5〕

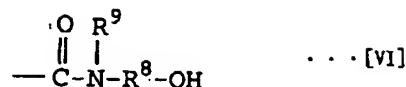


【0042】〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ上記一般式〔I〕および〔I〕のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>と同義である〕で表される。このような主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000の値を有するオリゴマーである。

【0043】主鎖の両末端にアルコール性水酸基を有するフッ素オリゴマーの両末端の官能基は、下記一般式〔VI〕

【0044】

〔化6〕



【0045】〔式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、それぞれ上記一般式〔III〕のR<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>と同義である〕で表される。このような主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーは、数平均分子量が1000～10000の値を有するオリゴマーである。

【0046】このような主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーおよび主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーは、原料となった素ゴム架橋物が、フッ化ビニリデンを含む共重合体の場合は、フッ化ビニリデンから誘導された繰返し単位を含むフッ素オリゴマーである。出発原料として、前記の主鎖片末端エステル基含有フッ素オリゴマーを用いる場合、前記主鎖両末端エステル基含有フッ素オリゴマーを不飽和基含有アミンまたはアルコール性水酸基含有アミンとアミド化反応させ、主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーまたは主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーを得る方法と同様の方法により、主鎖片末端エステル基含有フッ素オリゴマーをアミド化して、主鎖片末端不飽和基含有フッ素オリゴマーまたは主鎖片末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーを得ることができる。

硬化性組成物

(i) 前記のようにして得られた主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマー（以下「フッ素オリゴマー（A）」ということがある）と、反応性希釈剤としての（メタ）アクリルモノマー（C）と、光重合開始剤（D）またはラジカル発生剤（E）とから硬化性組成物を得ることができる。

【0047】このようなフッ素オリゴマー（A）は、硬化性組成物100重量%に対して、20～80重量%であり、より好ましくは50～70重量%の量で用いることが望ましい。

(ii) また、前記のようにして得られた主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー（以下「フッ素オリゴマー（B）」ということがある）と、ポリイソシアネート化合物（I）とから硬化性組成物を得ることができる。

【0048】このようなフッ素オリゴマー（B）は、硬化性組成物100重量%に対して、20～80重量%であり、より好ましくは50～70重量%の量で用いることが望ましい。本発明においては、このような硬化性組成物を得るに際し、その他の反応性希釈剤、その他の硬化剤（F）、無機／有機の顔料（G）、その他の添加物（H）が適宜使用される。

【0049】反応性希釈剤

本発明においては、フッ素オリゴマー（A）からなる硬化性組成物を調製する際、希釈剤を配合することが好ましい。主鎖の両末端に官能基を有するフッ素オリゴマー



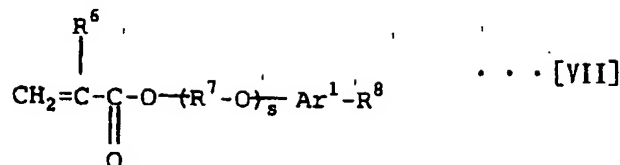
は粘度が高いため、そのままではフッ素化オリゴマー (A) と顔料あるいは充填材との混合、硬化性組成物の塗工、注入などの加工操作が容易ではないからである。このような希釈溶媒としては、反応性希釈剤が好ましく用いられる。反応性希釈剤は、フッ素オリゴマー (A) を用いて光重合開始剤および/またはラジカル発生剤によって硬化組成物を調製する際に、特に好ましく用いられる。

【0050】このような反応性希釈剤としては、(メタ) アクリルモノマー (C) が、硬化速度の点で好ましい。10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637 2638 2639 2640 2641 2642 2643 2644 2645 2646 2647



13

14

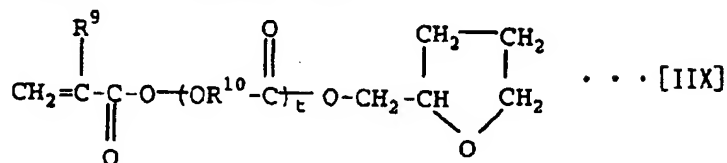


【0056】〔式中、R<sup>6</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>7</sup>は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基であり、R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基であり、Ar<sup>1</sup>はフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基などの2価\*

\*の芳香族基であり、sは0～12、好ましくは1～8の数である〕

【0057】

【化8】

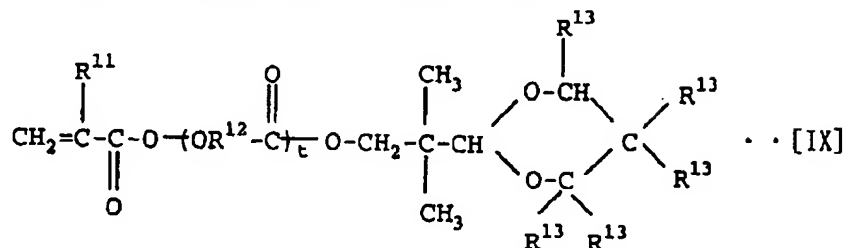


【0058】〔式中、R<sup>9</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>10</sup>は炭素原子数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基であり、tは1～8、好ましくは1～4の数である〕

※数である〕

【0059】

【化9】



【0060】〔式中、R<sup>11</sup>は水素原子またはメチル基を表し、R<sup>12</sup>は炭素原子数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基であり、R<sup>13</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、tは1～8、好ましくは1～4の数であり、複数のR<sup>13</sup>は同一でも異なってもよい〕で表される化合物などの(メタ)アクリロイル基含有モノマー；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのビニル基含有モノマーを挙げることができる。

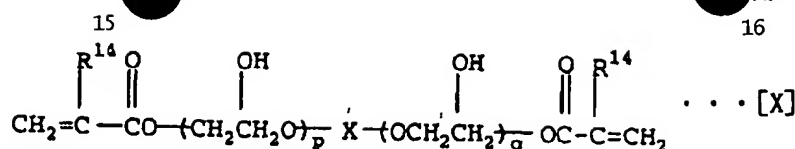
【0061】これら単官能性モノマーは、たとえばアロニックスM-111、M-113、M-117（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TC110S、R-629、R-644（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート3700（大阪有機化学工業（株）製）などの市販されているものを用いることもできる。単官能性モノマーを用いる場合は、これらのうち、特にN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルフォリンが好ましい。

【0062】多官能性モノマーとしては、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペン

テニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートおよび下記一般式〔X〕

【0063】

【化10】



【0064】〔式中、R<sup>14</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、Xは炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基などの2価の基であり、p、qは、それぞれ独立に1～10、好ましくは1～5の数である〕で表される化合物などの(メタ)アクリロイル基含有モノマーなどの(メタ)アクリロイル基含有モノマーを挙げることができる。

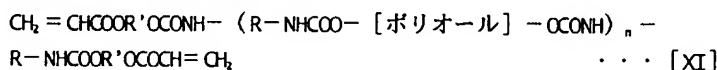
【0065】多官能性モノマーを用いる場合は、これらのうち、特にトリス(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、前記式〔IIX〕で表される(メタ)アクリロイル基含有モノマーが好ましい。

【0066】また、多官能性モノマーとしては、具体的には、ユビマーUV、SA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート700(以上、大阪有機化学工業(株)＊

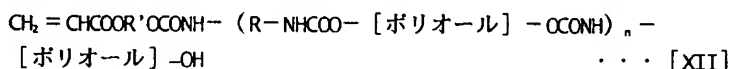
＊製)、KAYARAD R-604、D-310、D-330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、M-315(以上、東亜合成(株)製)、エポキシエステル40EM、70PA、200PA、1600A、80MFA、3002M、3002A、300QM、3000A、200EA、400EAなど(以上、共栄社化学(株)製)などの市販されているモノマーを用いることもできる。

【0067】上記単官能性および多官能性モノマーは、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。この他にもポリエステルを側鎖に持つ(メタ)アクリレートモノマーも好ましく用いられる。たとえば、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート(M-5300、東亜合成(株)製)、アクリル酸ダイマー(M-5600、東亜合成(株)製)、ポリエステルアクリレート(M-6100、M-6200、M-6250、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050、以上東亜合成(株)製)など、ブラクセルF、FD、FMA、DC(以上、ダイセル化学工業(株))などが挙げられる。

【0068】また、特に硬化性組成物の機械物性の向上を図る場合には、ウレタンアクリレートと総称されるアクリレートも用いることができる。具体的には、下記一般式〔XI〕、〔XII〕



または



〔式中、R、R'は互いに独立に炭素数1～5のアルキル基を表す〕で表される、アクリレート(M-1100、1200、1210、1310、1600など(東亜合成(株)製))が挙げられる。

【0069】前記一般式〔XI〕、〔XII〕において、炭素数1～5のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基などを挙げることができる。これらのうち、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。これらの反応性希釈剤は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0070】本発明では、このような反応性希釈剤は、硬化性組成物100重量%に対して20～75重量%、特に30～50重量%の量で配合するのが好ましい。75重量%を越えると硬化性組成物の耐打痕性が低下し易くなり、また繰り返し印字耐久性が低下し易くなるといった不都合を生じ易い。20重量%を下回ると硬化性組成物の粘性が高まって硬化性組成物の塗工、注入などの加工操作が行いにくくなる。

#### 【0071】光重合開始剤(D)

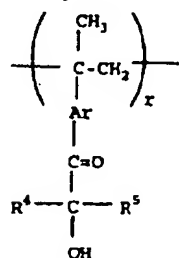
本発明で、フッ素化オリゴマー(A)からなる硬化性組成物には光重合開始剤を配合することができる。光重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればいずれでもよく、必要に応じてさらに増感剤を用いることもできる。ここで「光」とは、紫外線、可視光線などをいう。なお、電子線による硬化を行う場合には、光重合開始剤を配合する必要はない。

【0072】このような光重合開始剤としては、具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェ

ニルホスフィンオキサイド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ビスアシルフォスフィンオキサイド、メチルベンゾイルホルメート、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルジメチルケタール、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ミヒラーケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ε-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、アセトフェノンベンジルケタール、トリフェニルアミン、カルバゾール、4-クロロベンゾフェノン、アントラキノン、キサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-ブロボキシチオキサントン、およびBTTBと色素増感剤；たとえばキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリンなどとの組み合わせなどが挙げられる。また、下記一般式(XIII)

【0073】

【化11】



... [XIII]

【0074】【式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は互いに独立に炭素数1~5のアルキル基であり、Arはフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基などの2価の芳香族基であり、rは2~50、好ましくは2~20の数である】で表される化合物を用いることもできる。前記一般式[XII]において、炭素数1~5のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基などを挙げることができる。これらのうち、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

【0075】これらのうち、特にベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-

ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが好ましい。これらの市販品としては、Irgacure 184、651、500、907、369、784、2959(以上、チバガイギー社製)、Lucirin TPO、LR8893(以上、BASF社製)、Darocur 1116、1173(以上、メルク社製)、ユベクリルP36(以上、UCB社製)、ESCACURE KIP150、ESCACURE KIP100F(以上、LAMBERTI社製)などを挙げることができる。

【0076】本発明においては、特に、紫外線の照射により硬化させる場合は、水分散体に光重合開始剤を配合することができる。光重合開始剤としては、水溶性または親水性の光重合開始剤が好ましく、具体的には、ダロキュア2959、1173、116、イルガキュア184、261、500、651、907、369、819、1700、2959、1173(いずれもチバ・スペシャリティー・ケミカル製)、カンタキュアABQ、BTCおよびQTX(いずれもシエル化学製)などが挙げられる。この他にも、通常溶剤系または無溶剤系で用いられている、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタールおよび2,4-ジメチルチオキサントンなども使用できる。

【0077】このような、光重合開始剤は、単独で用いることも、必要に応じて2種類以上を併用することもできる。2種類を併用する場合は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンと2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンの併用または2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドと2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンの併用が好ましい。

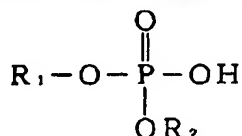
【0078】このような光重合開始剤は、硬化性組成物の合計重量100重量部当たり、好ましくは0.01~10重量部であり、より好ましくは0.02~8重量部、特に好ましくは0.03~6重量部である。10重量部を超えると、樹脂液の硬化特性や硬化物の物性、取り扱いなどに悪影響を及ぼすことがあり、0.01重量部未満では、硬化速度が低くなり、生産性が低下する傾向が増大する。

【0079】光重合開始剤の添加は、水分散前でも水分散後でもかまわない。固体で特に水に対する溶解度の小さい光重合開始剤を使用する場合には、水分散前に添加することが、当該光重合開始剤が水中に溶解しやすいため好ましい。硬化の前には、分散媒である水および好ましい中和剤であるアンモニアまたは有機アミンを、加熱により蒸発飛散させるのが好ましい。硬化塗膜中に水分が残留すると、膜強度が不足したり、膜の透明性が損なわれることがある。

【0080】ラジカル発生剤(E)

本発明においては、フッ素オリゴマー(A)を配合した硬化性組成物の硬化に際し、ラジカル発生剤として二液主剤型アクリル系接着剤を配合して硬化することもでき

る。このような二液主剤型アクリル系接着剤は、重合性（メタ）アクリルモノマーおよびラジカルを発生させる有機過酸化物を主成分とする第1液と、重合性（メタ）アクリルモノマーおよび第1液中の有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤を主成分とする第2液と\*



【0082】【式中、 $\text{R}_1$ はアリール基、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン化アルキル基または $\text{R}_2\text{OR}_1$ （ $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1$ は同一または異なる炭素数1～5のアルキル基）であり、 $\text{R}_2$ は水素または $\text{R}_1$ 】

【0083】

【化13】



【0084】【式中、 $\text{R}_5$ はアリール基であり、 $\text{R}_6$ は水酸基またはアリール基】

【0085】

【化14】



【0086】【式中、 $\text{R}_7$ はアリール基であり、 $\text{R}_8$ は水酸基またはアリール基】から選ばれた酸性リン化合物の1種または2種以上が含有されており、第2液中の還元剤が可溶性バナジウム化合物であることを特徴とする二液主剤型アクリル系接着剤が挙げられる。第1液中に含有される有機過酸化物としては、 $\text{t}$ -ブチルヒドロパーオキシド、 $p$ -メタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシラウレート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシデカノエートなどのパーオキシエステル類などが適当であり、特にヒドロパーオキシドが好ましい。

【0087】このような第1液中の有機過酸化物は、第1液中の含有量として、1～20重量%、好ましくは7～10重量%の量で用いることが望ましい。第1液中に含有される亜リン酸または一般式【XIV】、【XV】もしくは【XVI】の酸性リン化合物としては、モノメチルフォスフェート、ジメチルフォスフェート、モノエチルフォスフェート、ジエチルフォスフェート、モノイソプロピルフォスフェート、ジイソプロピルフォスフェート、モノブチルフォスフェート、ジブチルフォスフェート、

\*からなるものであり、具体的には、第1液中に亜リン酸または/および下記一般式【XIV】、【XV】および【XVI】

【0081】

【化12】

...【XIV】

モノ- $\beta$ -クロロエチルフォスフェート、ジ- $\beta$ -クロロエチルフォスフェート、モノ- $\beta$ -プロモエチルフォスフェート、ジ- $\beta$ -プロモエチルフォスフェート、モノエトキシエチルフォスフェート、ジエトキシエチルフォスフェート、モノブトキシエチルフォスフェート、ジブトキシエチルフォスフェート、フェニルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート、フェニルフォスホン酸、ジフェニルフォスホン酸、フェニル亜フォスホン酸、ジフェニル亜フォスホン酸などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

【0088】このような酸性リン化合物は、第1液中の含有量として、0.01～10重量%、好ましくは0.5～7重量%が適当である。第2液中に含有される可溶性バナジウム化合物としては、具体的には、バナジウムセチルアセトネート、バナジウムステアレート、バナジウムナフテネート、バナジウムアセチルアセトネート、バナジウムベンゾイルアセトネート、シュウ酸バナジルなどがあげられる。これらの可溶性バナジウム化合物は、第2液中の含有量として、0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%が用いられる。

【0089】その他の硬化剤（F）

本発明においては、フッ素オリゴマー（A）およびフッ素オリゴマー（B）が配合された硬化性組成物の硬化速度を高めるため、硬化剤として、 $m$ -フェニレンビスマレイミド、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、 $N,N'$ -(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、1,3-シクロヘキシレン-ビス-マレイミド、ヘキサメチレンビスマレイミドなどのビスマレイミド類を配合することもできる。

【0090】また、フッ素オリゴマー（A）およびフッ素オリゴマー（B）が配合された硬化性組成物の硬化速度を高めるための添加剤として、エチレンチオ尿素、アセチルチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素などの硬化促進剤をこれら硬化性組成物に配合することもできる。このような硬化剤を配合する場合の使用量は、硬化性組成物の合計重量100重量部当たり、好ましくは0.01～10重量部であり、より好ましくは0.1～5重量部である。

【0091】顔料（G）

本発明においては、フッ素オリゴマー（Ａ）またはフッ素オリゴマー（Ｂ）が配合される硬化性組成物には、所望により、無機または有機の顔料を配合することができる。顔料の具体例としては、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボンおよび酸化アンチモンなどの白色顔料、アニリンブラック、鉄黒およびカーボンブラックなどの黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ハンザイエロー（１０Ｇ、５Ｇ、３Ｇ、その他）、ベンジンイエローおよびパーマネントイエローなどの黄色顔料、クロームパーミリオン、パーマネントオレンジ、バルカンファーストオレンジおよびインダンスレンブリリアントオレンジなどの橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウンおよびバブラウンなどの褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、ＰＶカーミン、モノライトフォーストレッドおよびキナクドリン系赤色顔料などの赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、フォーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレットおよびジオキサジンバイオレットなどの紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダスレンブルーおよびインジゴなどの青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーンおよびポリクロロブROM銅フタロシアニンなどの緑色顔料の他、各種の蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料などが挙げられる。

【００９２】これらの顔料は、光重合開始剤を除いた組成物に対して、１～５０重量部の範囲で配合することが好ましく、５～３０重量部とすることがさらに好ましい。

#### その他の添加物（Ｈ）

本発明においては、フッ素オリゴマー（Ａ）およびフッ素オリゴマー（Ｂ）が配合された硬化性組成物の硬化速度あるいは強度など硬化組成物の機能を妨げない範囲で、その他の添加物を硬化性組成物に配合することができる。たとえば、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの液状ゴム、揺変性を付与することを目的とする微粉末ポリエチレン、ジベンジリデン-D-ソルビトール、セルローズトリアセテート、ステアリン酸アミド、ペントナイト、微粉末ケイ酸などの揺変性付与剤、室温での長期保存安定性を高めるものとして、２，６-ジ-*t*-ブチル-４-メチルフェノール、２，２-メチレンビス（４-メチル-６-*t*-ブチルフェノール）、ベンゾキノ、ハイドロキノ、エチレンジアミン４酢酸４ナトリウム、シュウ酸、*N*-メチル-*N*-ニトロソアニリン、*N*-ニトロソジフェニルアミンなどのラジカル重合禁止剤などを所望によ

り配合することもできる。

【００９３】また、本発明では必要に応じて硬化性組成物を有機溶剤で希釈して用いることもできる。有機溶剤としては、フッ素オリゴマー（Ａ）、フッ素オリゴマー（Ｂ）および光重合開始剤（Ｄ）、ラジカル発生剤（Ｅ）を溶解する有機溶剤であれば特に限定はないが、好ましくは沸点が５０℃～２００℃、より好ましくは６０℃～１６０℃である溶剤である。沸点が５０℃未満の溶剤は、本発明の組成物を塗布した後、有機溶剤を乾燥除去する際に引火の危険性が高く、揮発し易いためにコーティング層の厚さの制御が困難となる。沸点が２００℃を超える溶剤では、揮発し難いために有機溶剤を乾燥除去し難くなる。このような有機溶剤としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸-３-メトキシメチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶剤は単独であるいは２種以上組み合わせて使用できる。

【００９４】このうち、好ましい有機溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールおよびこれらのアルコール系溶剤と酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤、プロピオン酸-３-メトキシメチル、およびトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素からなる混合溶剤が挙げられる。本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じてその他の各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤としては、たとえば増感剤、酸化防止剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、帯電防止剤、保存安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、本発明の顔料（Ｇ）成分以外の無機系充填材、有機系充填材、濡れ性改良剤、塗面改良剤などが挙げられる。

【００９５】増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、４-ジメチルアミノ安息香酸、４-ジメチルアミノ安息香酸メチル、４-ジメチルアミノ安息香酸エチル、４-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどがあり、市販品としては、ユベクリル P102、103、104、105（以上、UCB社製）、KAYACURE DMBI、EPA（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

【００９６】酸化防止剤としては、Irganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバガイギー社製）などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213（以上、チバガイギー社製）、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400（以上、住友化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0097】光安定剤としては、Tinuvin 292、144、62 2LD（以上、チバガイギー社製）、サノールLS-770、76 5、292、2626、1114、744（以上、三井化成工業（株）製）などが挙げられる。シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、市販品としては、SH60 62、SZ6030（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコン社製）、KBE903、KBM803（以上、信越シリコン（株）製）などが挙げられる。

【0098】老化防止剤としては、Antigene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW（以上、住友化学工業（株）製）などが挙げられる。帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミド類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類などの非イオン系帯電防止剤、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルホスフェートなどのアニオン系帯電防止剤、第4級アンモニウム塩、アルキルベタインなどが挙げられる。

【0099】さらに、本発明の硬化性組成物には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリル基含有モノマーとN-ビニルピロリドンとの重合体、ウレタンアクリレート、ビニルエーテル、プロベニルエーテル、マレイン酸誘導体などの重合性化合物、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレン/ブロック共重合体、スチレンを主鎖成分とするアクリル基含有樹脂、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーまたはオリゴマーを適宜配合することもできる。

#### 【0100】ポリイソシアネート化合物(I)

本発明においては、また、フッ素オリゴマー(B)とポリイソシアネート化合物とを配合して硬化性組成物を得ることもできる。このようなポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、(o、mまたはp)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネートおよび1,5-ナフタレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも一種類が挙げられる。

【0101】フッ素化オリゴマー(B)およびポリイソシアネート化合物からなる硬化性組成物には、通常のポリウレタンの生成で用いられるポリマーポリオール類あるいはジヒドロキシ化合物を併用することができる。ポリマーポリオールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも一種類のポリエーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから選ばれる少なくとも一種類のポリエステル系ジオール、ヘキサメチレンカーボネートおよびペンタメチレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種類のポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトンジオールおよびポリブチロラクトンジオールから選ばれる少なくとも一種類のポリラクトン系ジオールが挙げられる。これらポリエーテル系ジオール、ポリエステル系ジオール、ポリカーボネート系ジオールおよびポリラクトン系ジオールの中から一種類または複数種類を組み合わせてもかまわない。

【0102】このようなポリマーポリオールの数平均分子量は、200~2000であるが、さらに好ましくは600~1500である。特にポリテトラメチレングリコールでは、分子量850のものをを用いたウレタン・不飽和オルガノオリゴマーを硬化させたポリマーは、伸度269%、強度382 kq/cm<sup>2</sup>、ポリカプロラクトンジオールでは、分子量1000のものをを用いると同じく伸度314%、強度293 kq/cm<sup>2</sup>、同じくポリカプロラクトンジオールでは、分子量1250のものをを用いると伸度383%、強度417 kq/cm<sup>2</sup>という優れた特性が得られる。

【0103】ジヒドロキシル化合物としては、具体的には、炭素数2~10の炭化水素骨格を有するグリコールから選ばれる少なくとも1種類であることが好ましい。さらに好ましくは炭素数2~6のグリコールを用いることが望ましい。このようなグリコールとしては、具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールなどが挙げられる。

【0104】このようなポリマーポリオールあるいはジヒドロキシル化合物は、硬化性組成物100重量%に対し、好ましくは10~60重量%であり、より好ましくは30~50重量%の量を用いる。ポリイソシアネート化合物は、硬化性組成物100重量%に対し、好ましくは10~50重量%であり、より好ましくは15~30重量%の量を用いる。

#### 【0105】フッ素オリゴマー(A)からなる硬化組成物の調製

本発明の硬化性組成物の調製においては、各成分を混合する順序は本質的なものではないが、通常、作業の容易さと顔料(G)成分である無機粒子の分散させ易さの観点から、フッ素オリゴマー(A)、(メタ)アクリルモ

10

20

30

40

50

ノマー(C)などの反応性希釈剤、重合開始剤(D)またはラジカル発生剤(E)、その他の添加物(H)としての有機溶剤、および必要に応じ、その他の硬化剤

(F)などが添加された混合物に対し、顔料(G)を配合し、無機粒子が均一に分散するまで攪拌を行うことが好ましい。得られた硬化組成物の粘度は、25℃において、通常、1~100,000mPa・s、好ましくは5~50,000mPa・sである。

【0106】また、本発明の硬化性組成物は、通常使用される種々の方法によって、基材上にコートすることができる。こうしたコーティング方法としては、たとえばディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、スクリーン印刷などの方法を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、通常0.1~50μmであり、好ましくは1~10μmである。

【0107】本発明のフッ素化オリゴマー(A)を有する硬化性組成物を硬化させるには、電子線、紫外線、活性エネルギー線、熱を用いることができる。このうち、光により硬化させる場合は、紫外線を用いることが好ましい。使用する紫外線としては、400nm以下の波長を含むものであり、光源としては、たとえばメタルハライドランプ、水銀灯(高圧、中圧、低圧いずれでも良い。)を用いることができる。照射光量としては、通常0.01~10J/cm<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.1~3J/cm<sup>2</sup>である。

【0108】また、本発明の組成物が溶剤を含む場合は、組成物をコーティングした後、1秒~24時間、好ましくは10秒~1時間の範囲内で、0~200℃、好ましくは20~150℃、さらに好ましくは40~100℃の温度で必要に応じて揮発成分を乾燥させた後、放射線照射して硬化することもできる。

#### フッ素オリゴマー(B)からなる硬化組成物の調製

主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー

(B)とポリイソシアネート化合物(I)とからなる硬化性組成物は、通常の方法により縮合反応を行って硬化させることができる。また、該硬化性組成物には、必要に応じ、ポリマーポリオールあるいはジヒドロキシル化合物、その他の硬化剤(F)、顔料(G)、その他の添加剤(H)を適宜添加することができる。

#### 【0109】硬化組成物の用途および使用方法

本発明に係る硬化性組成物は、硬化速度に優れており、塗料、シーラント、液状注型ガasket、印刷インク、接着剤などに用いることができる。硬化性組成物を塗料として直接塗装する場合、スプレー塗装、ロールコート法が好ましく用いられる。本発明に係る硬化性組成物を、印刷インクに使用する際は、オフセット、グラビアオフセット、フレキソ方式が好ましく用いられる。液状ディスペンサーを使用する際は、シーラント充填、In Place Gasket (IPG)で被シール物の間あるいはシール面

上にシール材を形成することも可能で、この場合、高粘度、高チクソ性が必要であることから50μ~10mmの厚みが必要である。

【0110】

【発明の効果】本発明に係る主鎖の両末端に官能基を含有するフッ素オリゴマーを硬化性組成物に含有させることにより、硬化速度が速く、強靱性、伸縮性、弾性などに優れた硬化性組成物を提供することができる。

【0111】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0112】

【実施例1】[主鎖両末端メチルエステル基含有フッ素オリゴマー] 内容積3リットルのセバラブルフラスコに、特願平10-150743号公報で記載された方法により得られた主鎖両末端カルボキシル基含有フッ素オリゴマー156gとメタノール1017gを導入した。このフッ素オリゴマーが完全に溶解した後、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.2gを滴下し、フラスコの外温を100℃まで加温し、3時間還流させた。還流後、75~80%のメタノールを留去し、反応物を含む溶液を室温になるまで放置した後、10倍量の水の中に、水を攪拌しながらゆっくり導入し、デカンターにより沈殿物を得た。沈殿物を5回ほど水洗した後、50℃の減圧オープンで2日間乾燥させ、黄色の粘稠な化合物149gを得た。収率は95.5%であった。得られた黄色の粘稠な化合物について、IRおよびNMRで同定を行い、この化合物が、主鎖の両末端にメチルエステルを有するフッ化ビニリデン系のフッ素オリゴマーであることを確認した。

【0113】IRスペクトル: 1781cm<sup>-1</sup>(-COOCH<sub>3</sub>) [-COOHは1771cm<sup>-1</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (アセトン、TMS): 3.909ppm (-COOCH<sub>3</sub>)

【0114】

【実施例2】[主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマー] 内容積1リットルのセバラブルフラスコに、実施例1で得られた主鎖両末端メチルエステル基含有フッ素オリゴマーを131gとTHF 586gを導入した。このフッ素オリゴマーが完全に溶解した後、氷を入れたウォーターバス中でフラスコを冷却し、フラスコの外温を0~5℃程度に維持した。続いて、フラスコ中にアリルアミン7.8gを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、生成物をナスフラスコに移し、エバポレーターでTHFを留去した。得られた反応生成物をそのまま40℃の減圧オープンで一晩乾燥させ、透明な赤茶色の粘稠な化合物128.6gを得た。収率は98.2%であった。得られた化合物について、IRで同定を行い、この化合物が、主鎖の両末端にアリル基[-(CONHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)]を有するフッ化ビニリデン系のフッ



素オリゴマーであることを確認した。

IRスペクトル： $3462\text{ cm}^{-1}$ 、 $1543\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{NH}$ )

$1717\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}\cdot\text{H}$ )

$1654\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )

[0115]

【実施例3】〔主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマー〕実施例2において、アリルアミンの代わりにメタノールアミン130gを用いた以外は、実施例2と同様にして、主鎖両末端メチルエステル基含有フッ素オリゴマーのアミド化を行ったところ、透明な赤茶色の粘稠な化合物126.9gが得られた。収率は97.6%であった。得られた化合物について、IRおよびNMRで同定を行い、この化合物が、主鎖の両末端にアルコール性水酸基 $[-(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n]$ を有するフッ化ビニリデン系のフッ素オリゴマーであることを確認した。

IRスペクトル： $1711\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CONH}-$ )

$^1\text{H-NMR}$  (アセトン、TMS)：3.6～3.8 ppm ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )

[0116]

【実施例4】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート (ARONIX M-5300 (東亜合成 (株) 製) 25 phr、ライトエステルCH (共栄社化学 (株) 製) 25 phrを加えて攪拌し、透明な黄色混合物を得た。この混合物に光重合開始剤 (IRGACURE 819 (チバ化学 (株) 製) ) を0.03 phr加えて得た組成物に、500WのUVを13分間照射したところ、光透明の茶色で伸びに優れた硬化物を得た。

[0117]

【実施例5】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、メトキシトリエチレングリコールアクリレート25 phr、ARONIX M-5300 (東亜合成 (株) 製) 25 phrを加えて攪拌し、透明な黄色混合物を得た。この混合物に光重合開始剤 (IRGACURE 819 (チバ化学 (株) 製) ) を0.03 phr加えて得た組成物にUVを15分間照射したところ、肌色な伸びに優れた硬化物を得た。

[0118]

【実施例6】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、ライトエステルCH (共栄社化学 (株) 製) を50 phrを加えて攪拌し、透明な黄色混合物を得た。この混合物に光重合開始剤 (IRGACURE 819 (チバ化学 (株) 製) ) を0.03 phr加えて得た組成物にUVを15分間照射したところ、肌色で強靱な硬化物を得た。

[0119]

【実施例7】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマ

ーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、MTG-A (共栄社化学 (株) 製) 25 phr、ライトエステルCH (共栄社化学 (株) 製) 25 phrを加えて攪拌し、透明な黄色混合物を得た。この混合物にIRGACURE 819とIRGACURE 1700 (チバ化学 (株) 製) を1:1の割合で混合した光重合開始剤0.1 phrを加えて得た組成物にUVを15分間照射したところ、半透明の黄色で伸縮性に優れた硬化物を得た。

[0120]

【実施例8】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、ライトエステルCH (共栄社化学 (株) 製) 50 phrを加えて攪拌し、透明な黄色混合物を得た。この混合物に、IRGACURE 819とIRGACURE 1700 (チバ化学 (株) 製) を1:1の割合で混合した光重合開始剤0.11 phrを加えて得た組成物にUVを20分間照射したところ、表面硬化が良好で、光沢のある強靱な硬化物を得た。

[0121]

【実施例9】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物30phrに、MTG-A (共栄社化学 (株) 製) 70 phrを加えて攪拌して得た組成物に、バナジウム (III) アセチルアセトネート (V (III) -AAc) 0.3 phr、リン酸トリメチル (TMP) 3.6 phr、1,4-ベンゾキノン (PBQ) 0.25 phrを加えて攪拌して褐色の混合物を得た。この混合物に重合開始剤クメンハイドロパーオキシド (CHPO、日本油脂 (株) 製) 4.6 phrを加え、常温で硬化させたところ、弾性の優れた半透明な黄色の硬化物を得た。

[0122]

【実施例10】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、ARONIX M-5300 (東亜合成 (株) 製) 50 phrを加えて攪拌して得た組成物に、V (III) -AAc 0.32 phr、TMP 3.1 phrを加えてよく攪拌し、透明な黄色の混合物を得た。この混合物に、重合開始剤CHPO (日本油脂 (株) 製) 4.7 phrを加え、常温で硬化させたところ、伸びに優れたベージュ色の硬化物を得た。

[0123]

【実施例11】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50phrに、MTG-A (共栄社化学 (株) 製) 33 phr、ARONIX M-5300 17 phrを加えて攪拌して得た組成物に、V (III) -AAc 0.3 phr、TMP 3.33 phr、PBQ 0.17 phrを加え、よく攪拌して褐色の混合物を得た。この混合物に、重合開始剤CHPO (日本油脂 (株) 製) 4.57 phrを加え、常温で硬化させたところ、表面硬化の良好な光沢のある硬化物を得た。

## 【0124】

【実施例12】〔主鎖両末端不飽和基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例2の生成物50 phrに、MTG-A 25 phr、ARONIX M-5300 25 phrを加えて攪拌して得た組成物に、V(III)-AAc 0.28 phr、TMP 2.9 phr、PBQ 0.3 phrをそれぞれ加えてよく攪拌し、褐色の混合物を得た。この混合物に重合開始剤CHPO(日本油脂(株)製) 4.26 phrを加え、常温で硬化させたところ、弾性、伸びの良好な茶色の硬化物を得た。

\*10

## \*【0125】

【実施例13】〔主鎖両末端アルコール性水酸基含有フッ素オリゴマーからなる硬化組成物〕実施例3の生成物4.3 gにアセトンを加え、フッ素オリゴマーの50%組成物とし、そこへ3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート0.91 gを加えて攪拌し茶色の粘稠な混合物を得た。得られた混合物を、40℃のオーブンで10分、さらに120℃のオーブンで15分間加熱し、黄土色の強靱な硬化物を得た。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

キーワード(参考)

C08F 290/04

C08F 290/04

C08G 18/62

C08G 18/62

Fターム(参考) 4J011 QA12 QA13 QA17 QA22 QA23

QA24 QB01 SA01 SA21 SA31

SA51 SA63 SA64 UA01

4J027 AA08 BA07 BA08 BA14 BA19

BA20 BA21 BA24 BA25 BA26

CB10 CC03 CC04 CC05

4J034 DA01 DB03 DB04 DD07 DP15

GA50 HA01 HA07 HC12 HC17

HC22 HC46 HC52 HC61 HC71

HC73

4J100 AC22Q AC24P AC26Q AC27Q

AC31Q BA15H BA16H BA34H

CA04 CA05 HA61 HA62 HC09

HC47 HC48